

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-24737

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 2 月 1 日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 1 C 1/12

識別記号

A

片内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 3 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-200701

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 7 月 3 日

(71) 出願人 000158312

岩谷産業株式会社

大阪府大阪市中央区本町 3 丁目 4 番 8 号

(72) 発明者 真部 晴夫

福岡県福岡市博多区博多駅中央街 8-36

岩谷産業株式会社福岡支社内

(72) 発明者 吹春 峯男

大阪府大阪市中央区本町 3 丁目 4 番 8 号

岩谷産業株式会社大阪本社内

(74) 代理人 弁理士 北谷 寿一

(54) 【発明の名称】 アンモニアガスの精製方法

(57) 【要約】

【目的】 化学反応後のオフガスとして炭酸ガスや水分を不純物として含有しているアンモニアガスから液体アンモニアを得るにあたり、ガス圧縮液化前に不純物成分である炭酸ガスを除去し、高純度の液体アンモニアを安定して得ることのできるアンモニアガス精製方法を提供する。

【構成】 不純物含有アンモニアガスを、固型アルカリの潮解性によって固型アルカリが溶解しない温度以上でかつ固型アルカリの溶解温度以下の温度に保持した固型アルカリ層を通過させることによりアンモニアガス中の炭酸ガスを吸着除去する。

(2)

特開平6-24737

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学反応後のオフガスとして炭酸ガスや水分を不純物として含有しているアンモニアガスから液体アンモニアを得るにあたり、不純物含有アンモニアガスを、固型アルカリの潮解性によって固型アルカリが溶解しない温度以上でかつ固型アルカリの溶解温度以下の温度に保持した固型アルカリ層を通過させることによりアンモニアガス中の炭酸ガスを吸着除去するようにしたことを特徴とするアンモニアガスの精製方法。

【請求項2】 化学反応後のオフガスとして炭酸ガスや水分を不純物として含有しているアンモニアガスを冷却して、アンモニアガスと炭酸ガスとを反応させてカルバミン酸アンモンを生成させ、このカルバミン酸アンモンをフィルターで除去することにより、アンモニアガスから炭酸ガスを除去するように構成したアンモニアガスの精製方法。

【請求項3】 化学反応後のオフガスとして炭酸ガスや水分を不純物として含有しているアンモニアガスを冷却して、アンモニアガスと炭酸ガスとを反応させてカルバミン酸アンモンを生成させ、このカルバミン酸アンモンをフィルターで除去したのち、固型アルカリの潮解性によって固型アルカリが溶解しない温度以上でかつ固型アルカリの溶解温度以下の温度に保持した固型アルカリ層を通過させることを特徴とするアンモニアガスの精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 化学反応後のオフガスとして炭酸ガスや水分を不純物として含有しているアンモニアガスを精製する方法に関する。

【0002】

【従来技術】 化学反応後のオフガスとして排出されるアンモニアガスには不純物として炭酸ガスや水分が含まれている。従来、このようなアンモニアガスを液体アンモニアとして回収する場合、オフガスを直接、圧縮・冷却して液体アンモニアとして回収するようにしている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 不純物として炭酸ガスを含有しているアンモニアガスを直接液化すると、その工程中で炭酸ガスとして一部のアンモニアガスとが反応してカルバミン酸アンモンや水分が同伴する場合には炭酸アンモンを生成し、圧縮機のシリンダを痛めたり、熱交換器にスケーリングが発生するという問題がある。また、得られた液体アンモニア中にも炭酸ガス化合物の不溶物が混入しており、高純度の液体アンモニアを得ることができないという問題があった。本発明は、このような点に着目し、ガス圧縮液化前に不純物成分である炭酸ガスを除去し、高純度の液体アンモニアを安定して得ることのできるアンモニアガス精製方法を提供することを目的とする。

2

【0004】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために本発明は、化学反応後のオフガスとして炭酸ガスや水分を不純物として含有しているアンモニアガスを原料として液体アンモニアを得るにあたり、不純物含有アンモニアガスを、固型アルカリの潮解性によって固型アルカリが溶解しない温度以上でかつ固型アルカリの溶解温度以下の温度に保持した固型アルカリ層を通過させることによりアンモニアガス中の炭酸ガスを吸着除去、あるいは、不純物含有アンモニアガスを冷却して、アンモニアガスと炭酸ガスとを反応させてカルバミン酸アンモンを生成し、このカルバミン酸アンモンをフィルターで除去するようにしたことを特徴としている。

【0005】

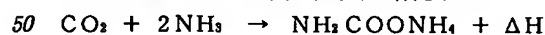
【作用】 本第1発明では、化学反応後のオフガスとして炭酸ガスや水分を不純物として含有しているアンモニアガスを原料として液体アンモニアを得るにあたり、不純物含有アンモニアガスを、固型アルカリの潮解性によって固型アルカリが溶解しない温度以上でかつ固型アルカリの溶解温度以下の温度に保持した固型アルカリ層を通過させることによりアンモニアガス中の炭酸ガスを吸着除去しているのち、固型アルカリが潮解して固型アルカリ間で溶解付着塊状化現象が発生するのを抑止することができることになる。

【0006】 また、本第2発明では、化学反応後のオフガスとして炭酸ガスや水分を不純物として含有しているアンモニアガスを原料として液体アンモニアを得るにあたり、不純物含有アンモニアガスを冷却して、アンモニアガスと炭酸ガスとを反応させてカルバミン酸アンモンを生成し、このカルバミン酸アンモンをフィルターで除去するようにしているのち、圧縮機のシリンダが傷ついたり熱交換器にスケーリングが付着したりすることを防止することができる。

【0007】

【実施例】 図面は本発明方法の示すフローチャートを示す。このアンモニアガス精製方法は、化学反応後のオフガスとして排出されるアンモニアガスから不純物として含有されている炭酸ガスを除去するものであり、含有している炭酸ガスとアンモニアガスを反応させて反応生成物を除去する不純物除去工程(A)と、ガス状不純物を除去する脱炭工程(B)とで構成されている。

【0008】 不純物除去工程(A)は、供給されて来た不純物含有アンモニア(粗ガス)を液化しない程度の温度に冷却する冷却工程(1)と、この冷却後の粗ガスをフィルターに通過させることにより反応生成物を除去する濾過工程(2)とで構成してある。冷却工程(1)で粗ガスを液化しない程度の温度、例えば運転圧がほぼ大気圧であれば0℃まで冷却すると、次の反応式により、ガス中にカルバミン酸アンモンの固型粒子が生成される



3

(但し、 $\Delta H$ は発生熱量であり、25℃で-38.06 Kcal/molである。)

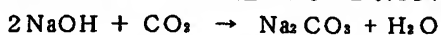
【0009】この反応式は、発熱反応であるため、低温ほど平衡的には右へ移行するが、必要以上冷却すると、アンモニア液化が発生したり、冷凍機の所要動力が大きくなったり、カルバミン酸アンモンの生成速度が遅くなり冷却器からフィルタまでに大きなガス貯溜部を必要とする等の問題が出てくる。そこで、本実施例ではガス温度を0℃程度の低温となるように、冷凍機(3)を使用した冷却器(4)で粗ガスを冷却している。

【0010】濾過工程(2)では、フィルタ材料をケーシングに充填した濾過槽(5)に冷却した粗ガスを通過させることにより、粗ガス中のカルバミン酸アンモンを捕捉除去する。なお、濾過槽(5)に充填するフィルタ材料としては、グラスウールやフッ素樹脂等の高分子材料で形成したネットあるいは不織布等のカルバミン酸アンモンの生成成長を確保するため適度な空間を有するものが望ましい。

【0011】そして、カルバミン酸アンモンは59℃で分解するので、濾過槽(5)にヒータで80～100℃に加熱した空気を供給してフィルタ材料を再生するための再生装置(6)が付設してある。この再生装置(6)は外気を送風するファン(7)と、この外気を加熱するためのヒータ(8)とで構成してある。また再生後、フィルタ材料が熱い間に粗ガスが流通すると、カルバミン酸アンモンが分解することになるから、フィルタ材料を冷却するための予冷装置(9)が濾過槽(6)に付設してある。この予冷装置(9)は液体窒素ポンプ(10)からの液体窒素を気化器(11)で気化させ、この気化窒素を濾過槽(6)に供給してフィルタ材料を予冷するとともに、濾過槽内をバージ

【0012】濾過槽(6)でカルバミン酸アンモンの形で炭酸ガスを除去された粗ガスは、脱炭工程(B)に送り込まれ、ここで粗ガス中に残存している炭酸ガスを除去される。脱炭工程(B)は予熱器(13)と炭酸ガス吸着槽(14)とで構成してあり、予熱器(13)では粗ガスを少なくとも60℃以上の温度に保持して炭酸ガスとアンモニアガスとをフリーの状態にして吸着槽(14)に送り込むようにしてある。

【0013】吸着槽(14)の内部には粒状水酸化ナトリウムや粒状水酸化カリウム等の固型アルカリが粒状で充填してある。水酸化ナトリウムや水酸化カリウムは潮解性が強いことから、短時間のうちに粒状水酸化ナトリウムや水酸化カリウム間に溶解付着塊状化が起こり、ガス通過路の閉塞みられる。これは、次の反応によって生成した水分を捕集するために起こるものと考えられる。



【0014】そこで、吸着槽(14)の外側あるいは吸着槽

(3)

特開平6-24737

4

(14)内に電熱ヒータを付設して、吸着槽(14)内の固型アルカリ層が固型アルカリの潮解性によって固型アルカリが溶解しない温度以上で、かつ固型アルカリの溶解温度以下の温度(例えば100℃)程度に保持されるように加熱する。この場合、固型アルカリと炭酸ガスとの反応は発熱反応であるからこの点を考慮した吸着槽(14)の温度コントロールが必要になる。なお、加熱源としてはスチームを使用してもよい。

【0015】吸着槽(14)をアンモニアガス中に1%の炭酸ガスを含んだ試料ガスを常温(20～21℃)で粒状水酸化ナトリウム中に空間速度1000～5000 h<sup>-1</sup>で通過させたところ、吸着槽内の水酸化ナトリウムの理論固定炭酸ガス量に対して4～5%に相当する炭酸ガス量を含むガスを通過させた時点で吸着槽(14)でのガス通過圧損が急上昇した。

【0016】そこで、水酸化ナトリウム層を100℃に保持し、アンモニアガス中に1%の炭酸ガスを含んだ常温の試料ガスを空間速度1000～5000 h<sup>-1</sup>で通過させた。この結果、吸着層での圧損の上昇もなく、出口での炭酸ガス濃度をガスクロマトグラフィで確認したところその濃度は10 ppm 以下になっていた。また、吸着槽からの取出ガスをシリカゲルを重点させた塔の重量変化を測定したところ炭酸ガスと固体アルカリとの反応の際に生成する水分に相当する重量の増加が計測されたことから固体アルカリ槽で形成される生成水分は固体アルカリ槽に蓄積されずにガス槽に保持されていることが確認できた。

【0017】一方、アンモニアガス中に1%の炭酸ガスを含んだ試料ガスを0℃に冷却し、5分の滞留時間に相当する空間を付設した濾過槽に冷却した試料ガスを通し、濾過槽出口での炭酸ガス濃度をガスクロマトグラフィで確認したところその炭酸ガス量は130 ppm になっていた。

【0018】

【発明の効果】本第1発明では、化学反応後のオフガスとして炭酸ガスや水分を不純物として含有しているアンモニアガスを原料として液体アンモニアを得るにあたり、不純物含有アンモニアガスを、固型アルカリの潮解性によって固型アルカリが溶解しない温度以上でかつ固型アルカリの溶解温度以下の温度に保持した固型アルカリ層を通過させることによりアンモニアガス中の炭酸ガスを吸着除去しているので、固型アルカリが潮解して固型アルカリ間で溶解付着塊状化現象が発生するのを抑止することができ、圧損の発生をなくし、固型アルカリを全量有効に利用することができる。

【0019】また、本第2発明では、化学反応後のオフガスとして炭酸ガスや水分を不純物として含有しているアンモニアガスを原料として液体アンモニアを得るにあたり、不純物含有アンモニアガスを冷却して、アンモニアガスと炭酸ガスとを反応させてカルバミン酸アンモン

(4)

特開平6-24737

5

6

を生成し、このカルバミン酸アンモンをフィルターで除去するようにしているので、圧縮機のシリンダが傷ついたり熱交換器にスケーリングが付着したりすることを防

止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の示すフローチャートを示す。

【図1】

